

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

Rec'd PCT/PTO

16 JUN 2005

(43) 国際公開日  
2004年7月8日 (08.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/056497 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B05D 7/14, 7/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016302

(22) 国際出願日: 2003年12月19日 (19.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-369599  
2002年12月20日 (20.12.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 関西ペイント株式会社 (KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒661-0964 兵庫県尼崎市神崎町33番1号 Hyogo (JP). トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP). 久保孝ペイント株式会社 (KUBOKO PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒533-0031 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目15番27号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大越利雄 (OHKOSHI,Toshio) [JP/JP]; 〒470-0206 愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地1番地 関西ペイント株式会社内 Aichi (JP). 武田浩希 (TAKEDA,Hiroki) [JP/JP]; 〒470-0206 愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地1番地 関西ペイント株式会社内 Aichi (JP). 加藤善紀 (KATO,Yoshinori) [JP/JP]; 〒470-0206 愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地1番地 関西ペイント株式会社内 Aichi (JP). 中村昌博 (NAKAMURA,Masahiro) [JP/JP]; 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

WO 2004/056497 A1

(54) Title: METHOD OF FORMING COATING FILM ON ALUMINUM SUBSTRATE

(54) 発明の名称: アルミニウム基材の塗膜形成方法

(57) Abstract: A method of forming a coating film on an aluminum substrate, which comprises: a step (1) in which a brightening base coating material (a) which is a thermosetting polyester resin powder coating containing a brightening agent is applied to a surface of the aluminum substrate and baked; and a step (2) in which a clear coating material (b) which is a thermosetting acrylic resin powder coating is applied thereon and baked to form a bright multilayered coating film.

(57) 要約: 本発明は、(1) アルミニウム基材の表面に、光輝材を含有する熱硬化性ポリエスチル樹脂粉体光輝性ベース塗料(a)を塗装し、焼付する工程、次いで(2) 热硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料(b)を塗装し、焼付けて、光輝性を有する複層塗膜を形成する工程を含むアルミニウム基材の塗膜形成方法を提供するものである。

## 明細書

## アルミニウム基材の塗膜形成方法

技術分野

5 本発明は、アルミニウム基材に光輝性を有する複層塗膜を形成する方法に関する。

背景技術

チューブ、タイヤなどの取付け部材である自動車用ホイールとしてスチールホイール、アルミニウムホイールなどが使用されている。そのうち、軽量性、防食性およびデザイン性などにすぐれたアルミニウムホイールが多く用いられている。

このアルミニウムホイール等のアルミニウム基材には、保護と美観のために、通常、例えば、プライマー塗料を必要に応じて塗装後、熱硬化性有機溶剤型着色ベース塗料を塗装し、次いで熱硬化性アクリル樹脂系有機溶剤型クリヤー塗料を塗装する方法によって、複層塗膜が形成されている。

このような複層塗膜形成工程において、使用される有機溶剤型塗料から排出される有機溶剤の地球環境に与える影響が問題とされている。

また、有機溶剤を全く含まない粉体塗料を適用した複層塗膜形成工程として、金属基材上に、エポキシ樹脂系粉体塗料を塗装し、必要に応じて加熱後、熱硬化性アクリル樹脂系粉体塗料等の粉体塗料を塗装し、加熱して複層塗膜を形成する方法が公知である（特開平11-300271号参照）。しかし、この方法は、複層塗膜の各塗膜間の層間付着性の向上が要望されており、又光輝性を有する塗膜を得るものではなかった。

25

発明の開示

本発明の目的は、アルミニウム基材表面に、層間付着性、耐食性、耐候性等に優れ、且つ光輝性を有する複層塗膜を得ることができ、しかも有機溶剤を全く排出しない複層塗膜形成方法を提供することにある。

本発明者は、上記目的を達成すべく、銳意研究した。その結果、アルミニウム

基材表面に、光輝材を含有する熱硬化性ポリエステル樹脂粉体光輝性ベース塗料

(a) 及び熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料 (b) を、この順で、それぞれ塗装、焼付けることによって、有機溶剤を全く排出することなく、層間付着性、耐食性、耐候性等に優れた光輝性を有する複層塗膜を得ることができることを見

5 出した。本発明は、かかる知見に基づき、完成されたものである。

本発明は、以下の塗膜形成方法を提供する。

1. (1) アルミニウム基材の表面に、光輝材を含有する熱硬化性ポリエステル樹脂粉体光輝性ベース塗料 (a) を塗装し、焼付ける工程、次いで

(2) 熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料 (b) を塗装し、焼付けて、光輝性を有する複層塗膜を形成する工程を含むアルミニウム基材の塗膜形成方法。

10 2. 上記粉体光輝性ベース塗料 (a) が含有する光輝材が、樹脂コーティングしたアルミニウムフレーク、着色アルミニウムフレーク、マイカ、金属チタンフレーク、アルミナフレーク、シリカフレーク、グラファイト、ステンレス鋼フレーク、板状酸化鉄及び雲母状酸化鉄からなる群より選ばれる少なくとも一種の光輝材である上記項 1 に記載の塗膜形成方法。

15 3. 上記粉体光輝性ベース塗料 (a) が、基体樹脂としてカルボキシル基含有ポリエステル樹脂を、且つ架橋剤として  $\beta$ -ヒドロキシアルキルアミドを、含有する塗料である上記項 1 に記載の塗膜形成方法。

4. 上記ポリエステル樹脂が、酸価 10 ~ 100 KOHmg / 樹脂 1 g 程度の  
20 ポリエステルポリカルボン酸樹脂である上記項 3 に記載の塗膜形成方法。

5. 上記ポリエステル樹脂が、重量平均分子量 500 ~ 50,000 程度のポリエステルポリカルボン酸樹脂である上記項 3 に記載の塗膜形成方法。

6. 上記ポリエステル樹脂が、軟化温度 50 ~ 140 °C 程度のポリエステルポリカルボン酸樹脂である上記項 3 に記載の塗膜形成方法。

25 7. カルボキシル基含有ポリエステル樹脂及び  $\beta$ -ヒドロキシアルキルアミドの含有割合が、該ポリエステル樹脂が有するカルボキシル基 1 個当たり、該  $\beta$ -ヒドロキシアルキルアミドが有する水酸基が 1.2 ~ 1.6 個程度の範囲となる割合である上記項 3 に記載の塗膜形成方法。

8. 上記粉体クリヤー塗料 (b) が、基体樹脂としてエポキシ基含有アクリル

樹脂を、且つ架橋剤としてポリカルボン酸及び／又はその無水物を、含有する塗料である上記項1に記載の塗膜形成方法。

9. 上記エポキシ基含有アクリル樹脂のエポキシ当量が、200～800程度である上記項8に記載の塗膜形成方法。

5 10. 上記エポキシ基含有アクリル樹脂の重量平均分子量が、1,000～10,000程度である上記項8に記載の塗膜形成方法。

11. 上記エポキシ基含有アクリル樹脂の軟化温度が、50～140℃程度である上記項8に記載の塗膜形成方法。

12. エポキシ基含有アクリル樹脂及びポリカルボン酸及び／又はその無水物10の含有割合が、該アクリル樹脂が有するエポキシ基1個当たり、該ポリカルボン酸及び／又はその無水物が有するカルボキシル基又はその無水基が0.6～0.9個程度の範囲となる割合である上記項8に記載の塗膜形成方法。

本明細書において、「平均粒径」とは、塗料粉末、光輝材、顔料等の粒度分布を測定し、得られた結果から求められる小粒径側からの積算値50%の粒度(D<sub>50</sub>)を意味する。粒度分布は、粒子に光を当てることにより生じる回折又は散乱の強度パターンが、粒子の大きさに依存することに基づいて、測定することができる。粒度分布を測定するための機器としては、一般的な粒度分布計を使用することができる。また、粒度分布計としては、市販品を使用でき、その具体例としては、例えば、マイクロトラック9220FRA(商品名、日機装社製)、マイクロトラックHRA(商品名、日機装社製)、COULTER MULTISIZER(商品名、ベックマンコールター社製)等を挙げることができる。

以下、本発明の塗膜形成方法について、さらに詳細に説明する。

#### アルミニウム基材

本発明の塗膜形成方法を適用する被塗物であるアルミニウム基材としては、具体的には、乗用車、オートバイ、トラック、ワゴン車などの自動車用のチューブ、タイヤなどの取付け部材であるアルミニウムホイールなどが挙げられる。

アルミニウム基材は、材質としては、通常、アルミニウムを主成分とし、更にマグネシウム、ケイ素などを含む合金からなっている。

アルミニウム基材としては、軽量性、デザイン性などの目的で、任意の形状に

成型加工したものを使用できる。また、ショットblastした凹凸状の鋳肌面、切削した平滑面などが混在するアルミニウム基材も使用できる。

アルミニウム基材は、本発明の塗膜形成方法を行うのに先立って、クロム酸塩またはリン酸塩などで、その表面をあらかじめ化成処理しておくことが好ましい。

5 また、必要に応じて、プライマー塗料が塗装されていても構わない。

本発明の塗膜形成方法で使用する光輝材を含有する熱硬化性ポリエステル樹脂粉体光輝性ベース塗料 (a) 及び熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料 (b) の構成成分について、以下に説明する。

光輝材を含有する熱硬化性ポリエステル樹脂粉体光輝性ベース塗料 (a)

10 該光輝性ベース塗料 (a) としては、基体樹脂として架橋性官能基であるカルボキシル基を有するポリエステル樹脂を、且つ架橋剤としてβ-ヒドロキシアルキルアミドを含有し、更に光輝材を含有してなる粉体塗料を用いるのが、好ましい。

上記ポリエステル樹脂としては、ポリエステルポリカルボン酸樹脂を好適に使用できる。

15 ポリエステルポリカルボン酸樹脂としては、酸価が 10 ~ 100 KOHmg / 樹脂 1 g 程度のものが好ましく、20 ~ 80 KOHmg / 樹脂 1 g 程度のものがより好ましい。また、重量平均分子量は 500 ~ 50,000 程度であるのが好ましく、1,000 ~ 10,000 程度がより好ましい。また、軟化温度は 50 ~ 140 °C 程度であるのが好ましく、60 ~ 120 °C 程度がより好ましい。

20 酸価が 10 KOHmg / 樹脂 1 g 未満になると、硬化性が低下し、耐食性、耐候性等の性能が悪くなり、一方、酸価が 100 KOHmg / 樹脂 1 g を上回ると、塗膜の耐水性、耐候性等が低下するので、いずれも好ましくない。重量平均分子量が 500 を下回ると、塗膜の耐水性、加工性等が低下し、一方、重量平均分子量が 50,000 を上回ると、塗膜の平滑性が低下するので、いずれも好ましくない。軟化温度が 50 °C を下回ると、塗料の耐プロッキング性が低下し、一方、軟化温度が 140 °C を上回ると、塗膜の平滑性が低下するので、いずれも好ましくない。

該ポリエステルポリカルボン酸樹脂としては、多塩基酸と多価アルコールとを

上記酸価の範囲になるように適宜反応させて得られた樹脂を使用できる。

上記多塩基酸としては、例えば、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の芳香族又は脂環族ジカルボン酸化合物を使用できる。また、必要に応じて、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸等のその他のポリカルボン酸化合物等を併用できる。

多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、10 ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール等の2価アルコールを使用できる。また、必要に応じて、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価以上のアルコールを併用できる。

カルボキシル基含有ポリエステル樹脂の架橋剤である $\beta$ -ヒドロキシアルキルアミドとしては、例えば、 $\beta$ -ヒドロキシエチルアジパミド等を使用できる。

該 $\beta$ -ヒドロキシアルキルアミド架橋剤の含有割合は、該架橋剤が有する水酸基が、該ポリエステル樹脂が有するカルボキシル基1個当たり、1. 2~1. 6個程度の範囲となる割合が好適である。この範囲をはずれると、塗り重ねられるクリヤーコート層との層間付着性が不十分となり、クリヤーコート層との層間で剥がれを生ずることがあるので好ましくない。

熱硬化性ポリエステル樹脂粉体光輝性ベース塗料(a)は、光輝材として、樹脂コーティングしたアルミニウムフレーク、着色アルミニウムフレーク、マイカ、金属チタンフレーク、アルミナフレーク、シリカフレーク、グラファイト、ステンレス鋼フレーク、板状酸化鉄及び雲母状酸化鉄からなる群より選ばれる少なくとも一種の光輝材を含有していることが好ましい。

上記光輝材の平均粒径は、通常、2~100  $\mu\text{m}$ 程度の範囲であるのが好ましく、3~80  $\mu\text{m}$ 程度の範囲であるのがより好ましい。

光輝材の含有割合は、通常、基体樹脂と架橋剤の合計固形分100重量部に対して、1~50重量部程度とするのが好ましく、2~40重量部程度とするのがより好ましい。

更に、上記粉体光輝性ベース塗料（a）は、上記光輝材以外に、必要に応じて、  
公知の各種塗料用添加剤を含有することができる。かかる添加剤としては、例え  
ば、有機顔料、無機顔料、炭素系顔料、防錆顔料等の顔料；硬化触媒；紫外線吸  
收剤；紫外線安定剤；酸化防止剤；表面調整剤；ワキ防止剤等を挙げることがで  
5 きる。

上記有機顔料としては、例えば、キナクリドン等のキナクリドン系、ピグメン  
トレッド等のアゾ系、フタロシアニンブルー等のフタロシアニン系等の顔料を挙  
げることができる。無機顔料としては、例えば、酸化チタン、炭酸カルシウム、  
バリタ、クレー、タルク、シリカ等を挙げることができる。炭素系顔料としては、  
10 例えは、カーボンブラック等を挙げることができる。防錆顔料としては、例えは、  
ベンガラ、ストロンチウムクロメート、リン酸亜鉛等を挙げることができる。

硬化触媒としては、例えは、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレー  
ト、トリエチルアミン、ジエタノールアミン等を挙げることができる。紫外線吸  
收剤としては、例えは、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、  
15 サリシレート系化合物、テルビ酸アリド系化合物などを挙げることができる。紫外  
線安定剤としては、例えは、ヒンダードアミン系化合物などを挙げることができ  
る。酸化防止剤としては、例えは、フェノール系化合物、有機イオウ系化合物、  
ホスファイト系化合物などを挙げることができる。

上記粉体光輝性ベース塗料（a）は、公知の方法、例えは、上記光輝材を除い  
20 た成分を配合し、ミキサーでドライブレンドした後、加熱溶融混練し、冷却、粗  
粉碎、微粉碎、濾過により製造した粉体樹脂混合物に、光輝材をドライブレンド  
又はポンディング法によって混合する方法により製造できる。ポンディング法に  
による混合方法は、光輝材を、熱融着又は接着剤により、粉体樹脂混合物に結合さ  
せて混合する方法である。

25 上記粉体光輝性ベース塗料（a）の平均粒径は、通常、10～80μm程度の  
範囲であるのが好ましく、15～60μm程度の範囲であるのがより好ましい。

#### 熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料（b）

該クリヤー塗料（b）としては、基体樹脂として架橋性官能基であるエポキシ  
基を有するアクリル樹脂を、且つ架橋剤としてポリカルボン酸及び／又はその無

水物を含有してなる粉体塗料を用いるのが、好ましい。

エポキシ基含有アクリル樹脂としては、エポキシ当量200～800程度のものが好ましく、400～600程度のものがより好ましい。また、重量平均分子量は1,000～10,000程度であるのが好ましく、2,000～5,000程度であるのがより好ましい。また、軟化温度は50～140℃程度であるのが好ましく、60～100℃程度がより好ましい。

エポキシ当量が200未満になると、塗膜の平滑性、耐候性等が低下し、一方、エポキシ当量が800を上回ると、硬化性が低下して、衝撃性、耐水性、耐候性等が悪くなるので、いずれも好ましくない。重量平均分子量が1,000を下回ると、塗膜の耐水性、耐候性等が低下し、一方、重量平均分子量が10,000を上回ると、塗膜の平滑性が低下するので、いずれも好ましくない。軟化温度が50℃を下回ると、塗料の耐プロッキング性が低下し、一方、軟化温度が140℃を上回ると、塗膜の平滑性が低下するので、いずれも好ましくない。

該アクリル樹脂としては、グリシジル基含有不飽和モノマーのラジカル同重合体、グリシジル基含有不飽和モノマーとその他の不飽和モノマーとのラジカル共重合体等が挙げられる。

上記グリシジル基含有不飽和モノマーとしては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメタクリレート等を挙げることができる。

また、その他の不飽和モノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、isoo-ブチルアクリレート、isoo-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のアルキル又はシクロアルキルエステル類；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等の水酸基含有不飽和モノマー類；ステレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の

芳香族化合物類；アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のニトリル化合物等が挙げられる。

エポキシ基含有アクリル樹脂の架橋剤であるポリカルボン酸及び／又はその無水物は、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物及び／又はその無水物である。ポリカルボン酸及び／又はその無水物としては、具体的には、ドデカヘキサカルボン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ピカン二酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、プラシジン酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、エイコサン二酸などの脂肪族酸及びこれらの無水物などが好適である。これらは、1種または2種以上が使用できる。

架橋剤の含有割合は、該アクリル樹脂が有するエポキシ基1個当たり、該ポリカルボン酸及び／又はその無水物が有するカルボキシル基又はその無水基0.6～0.9個程度の範囲となる割合が好適である。この範囲をはずれると、下層の光輝性ベースコート層との層間付着性が不十分となって、光輝性ベースコート層との層間で剥がれを生じがあるので好ましくない。

更に、上記粉体クリヤー塗料（b）は、必要に応じて、有機顔料、無機顔料、炭素系顔料等の顔料；硬化触媒；紫外線吸収剤；紫外線安定剤；酸化防止剤；表面調整剤；ワキ防止剤等の各種添加剤を配合することができる。顔料を配合する場合には、透明性を損なわない程度の微量とするのがよい。

上記粉体クリヤー塗料（b）に配合してもよい各種添加剤の具体例は、前記粉体光輝性ベース塗料（a）において例示したものと同様である。

上記粉体クリヤー塗料（b）は、公知の方法、例えば、上記の成分を配合しミキサーでドライブレンドした後、加熱溶融混練し、冷却、粗粉碎、微粉碎、濾過する方法により製造できる。

上記粉体クリヤー塗料（b）の平均粒径は、通常、10～80μm程度の範囲であるのが好ましく、15～60μm程度の範囲であるのがより好ましい。

#### 複層塗膜形成工程

本発明の塗膜形成方法は、必要に応じて化成処理及び／又はプライマー塗装されたアルミニウム基材表面に、熱硬化性ポリエステル樹脂粉体光輝性ベース塗料（a）を塗装、焼付けし、次いで熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料（b）

を塗装、焼付することにより、光輝性ベースコート層及びクリヤーコート層からなる光輝性を有する複層塗膜を形成するものである。

上記光輝性ベース塗料（a）の塗装は、静電粉体塗装により、好適に行うことできる。静電粉体塗装は、それ自体公知の方法、例えば、コロナ帯電粉体塗装、摩擦帶電粉体塗装等で行うことができる。塗装されたベース塗料の焼付は、塗装した熱硬化性粉体塗料が硬化する温度、通常、140～220℃程度で、10分～60分程度行われる。

得られる光輝性ベースコート層の膜厚は、焼付後の硬化塗膜として、通常、10～130μm程度であり、好ましくは30～100μm程度である。10μm未満では光輝性が損なわれ、また130μmを上回ってもそれ以上の塗膜性能の向上は得られない。

上記クリヤー塗料（b）の塗装は、上記により形成された光輝性ベースコート層の表面に、静電粉体塗装により、好適に行うことができる。静電粉体塗装は、それ自体公知の方法、例えば、コロナ帯電粉体塗装、摩擦帶電粉体塗装等で行うことができる。塗装されたベース塗料の焼付温度としては、通常、140～220℃程度で、10分～60分程度行われる。

得られるクリヤーコート層の膜厚は、硬化塗膜として、通常、30～150μm程度であり、好ましくは50～100μm程度である。30μm未満では光輝性が損なわれ、また150μmを上回ってもそれ以上の塗膜性能の向上は得られない。

かくして、アルミニウム基材表面に、光輝性ベースコート層及びクリヤーコート層からなる光輝性を有する複層塗膜を、簡便な方法により形成できる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより一層具体的に説明する。尚、各例における「部」は重量基準である。

製造例1 熱硬化性ポリエステル樹脂粉体光輝性ベース塗料の調製  
基体樹脂としてポリエステルポリカルボン酸樹脂（商品名「CC7642」、UCB社製、酸価35KOHmg／樹脂1g、重量平均分子量8,500、軟化

温度110℃)、架橋剤としてβ-ヒドロキシエチルアジパミド(商品名「XL-552」、EMS社製、水酸基当量84)を、表1に示す量で混合し、ミキサーでドライブレンドした後、加熱溶融混練し、冷却し、粗粉碎し、微粉碎し、ふるい濾過して、粉体樹脂混合物を得た。

5 上記粉体樹脂混合物に、光輝材として樹脂コーティングアルミニウムフレーク(商品名「PCF-7670A」、東洋アルミニウム(株)製)7部をミキサーでドライブレンドした後、ふるい濾過して熱硬化性ポリエステル樹脂粉体光輝性ベース塗料(1A)～(1E)を得た。各塗料の平均粒径は、いずれも30μmであった。

10 表1に、各光輝性ベース塗料の成分組成を示す。

表 1

粉体光輝性ベース塗料名	1 A	1 B	1 C	1 D	1 E
基体樹脂(部)	94.0	93.0	92.3	94.5	92.0
架橋剤(部)	6.0	7.0	7.7	5.5	8.0
基体樹脂と架橋剤との含有割合	1.2	1.4	1.6	1.1	1.7
光輝材(部)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0

上記表1において、基体樹脂と架橋剤との含有割合は、基体樹脂のカルボキシル基1個当たりの架橋剤の水酸基の個数を示す。

#### 製造例2 エポキシ基含有アクリル樹脂の調製

20 搅拌機、還流冷却管、窒素吹込管および滴下装置を有する四つ口フラスコを使用して、ステレン150部、ブチルメタアクリレート150部、メチルメタアクリレート350部、グリシジルメタアクリレート350部、キシレン1,000部およびアゾビスイソブチロニトリル20部を反応せしめ、脱溶剤し、粉碎して、固形のアクリル樹脂を得た。得られたグリシジル基含有アクリル樹脂は、重量平均分子量が5,000、軟化温度が65℃、エポキシ当量が450であった。

#### 製造例3 熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料の調製

基体樹脂として製造例2で得たエポキシ基含有アクリル樹脂、硬化剤としてドデカン二酸を、表2に示す量で混合し、ミキサーでドライブレンドした後、加熱

溶融混練し、冷却、粗粉碎、微粉碎、ふるい濾過して、熱硬化性アクリル樹脂クリヤー塗料（2 A）～（2 E）を得た。各塗料の平均粒径は、いずれも  $30 \mu\text{m}$  であった。

表 2 に、各クリヤー塗料の成分組成を示す。

5

表 2

粉体クリヤー塗料名	2 A	2 B	2 C	2 D	2 E
基体樹脂（部）	85.5	82.4	79.7	87.7	78.1
架橋剤（部）	14.5	17.6	20.3	12.3	21.9
基体樹脂と架橋剤との含有割合	0.6	0.75	0.9	0.5	1.0

10 上記表 2 において、基体樹脂と架橋剤との含有割合は、基体樹脂のエポキシ基 1 個当たりの架橋剤のカルボキシル基の個数を示す。

#### 実施例 1

クロム酸クロメート（商品名「AL-1000」、日本パーカライジング社 製）で化成処理を施した  $10 \times 70 \times 150 \text{ mm}$  のアルミニウム鋳造板（AC 4 C）に、熱硬化性ポリエステル樹脂粉体光輝性ベース塗料（1 A）を、焼付後の 硬化膜厚が  $50 \mu\text{m}$  になるようにコロナ帯電粉体塗装し、 $160^\circ\text{C}$  で 20 分間焼 き付けした。さらに、その上に熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料（2 A） を、焼付後の硬化膜厚が  $80 \mu\text{m}$  になるようにコロナ帯電粉体塗装した後に、 $160^\circ\text{C}$  で 20 分間焼付けして、光輝性を有する複層塗膜を形成した。

#### 20 実施例 2～5 及び比較例 1～4

熱硬化性ポリエステル樹脂粉体光輝性ベース塗料と熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料の組合せを、後記表 3 に示す組合せとした以外は、実施例 1 と同様にして、実施例又は比較例の光輝性を有する複層塗膜を形成した。

実施例 1～5 及び比較例 1～4 で得た各塗装板について、以下の性能試験を行 25 つた。

##### （1）塗膜の平滑性

塗装板上の塗膜の平滑性を目視で観察し、評価した。評価基準は、A が平滑性 良好であることを、B が平滑性やや不良であることを、C が平滑性不良であるこ とを、それぞれ示す。

#### (2) 層間付着性

塗装板上の塗膜を、カッターナイフで素地に達するようにクロスカットし、大きさ 1 mm × 1 mm のゴパン目を 100 個作り、その表面に粘着テープを貼付し、20 °C でそのテープを急激に剥離した。このときのベースコート層とクリヤーコート層との層間の剥離を調べ、層間剥離のない残存ゴパン目塗膜数を数え、下記基準に基づいて、層間付着性を評価した。

- 5 A : 残存塗膜数 100 個で層間付着性が良好である、
- B : 残存塗膜数 99 ~ 70 個で層間付着性がやや不良である、
- C : 残存塗膜数 69 個以下で層間付着性が不良である。

#### 10 (3) 耐水性

塗装板を、40 °C の水に 240 時間浸漬し、引上げ直後の塗膜のフクレ、ツヤビケ等の異常を目視で観察し、下記基準に基づいて、塗膜の耐水性を評価した。

- A : 塗膜に全く異常がなく、耐水性が良好である、
- B : 塗膜にフクレ、ツヤビケが少しあり、耐水性がやや不良である、
- 15 C : 塗膜にフクレ、ツヤビケが多くあり、耐水性が不良である。

次いで、1 時間室温で乾燥してから、前記層間付着性試験と同様にして、層間付着性を調べた。

#### “(4) 耐食性

20 塗装板上の塗膜を、カッターナイフで素地に達するようにクロスカットし、ソルトスプレー試験 (JIS K 5400-9. 1) を 1,000 時間行った。次いで、水洗乾燥してから、クロスカット部分に粘着テープを貼付し、20 °C で、そのテープを急激に剥離した後、カット部に生じた塗膜の剥離又はフクレの片側の巾を測定し、下記基準に基づいて、耐食性を評価した。

- A : 上記巾が 2 mm 以内で、耐食性が良好である、
- 25 B : 上記巾が 2 mm を越えており、耐食性がやや不良である、
- C : 上記巾が 10 mm 以上で、耐食性が不良である。

#### (5) 耐候性

塗装板を、SWOM (スタンダードウェザオメータ) (JIS K 5400-9. 8. 1) で、500 時間耐候試験した。次いで、試験後の塗膜の光沢を、J

IS K 5600-4-7に規定された方法に従って、入射角と受光角とがそれぞれ60度のときの反射率により、測定した。初期（試験前）光沢に対する光沢保持率を下記式により、算出した。

$$\text{光沢保持率} (\%) = [(\text{試験後光沢}) / (\text{初期光沢})] \times 100$$

5 その後、40℃の水に120時間浸漬し、引上げ直後の塗膜のフクレ等の異常を目視で観察し、下記基準に基づいて、塗膜の耐候性を評価した。

A：塗膜に全く異常がなく、耐候性が良好である、

B：塗膜にフクレが少しあり、耐候性がやや不良である、

C：塗膜にフクレが多くあり、耐候性が不良である。

10 次いで、1時間室温で乾燥してから、前記層間付着性試験と同様にして、層間付着性を調べた。

実施例1～5及び比較例1～4の各複層塗膜の層構成（使用塗料名）及び性能試験結果を、表3に、それぞれ示す。

表 3

	実 施 例					比 較 例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
ベースコート層	1A	1B	1C	1B	1B	1D	1E	1B	1B
クリヤーコート層	2A	2A	2A	2B	2C	2A	2A	2D	2E
塗膜の平滑性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
層間付着性	A	A	A	A	A	B	B	C	C
耐水性－目視評価	A	A	A	A	A	C	C	C	C
耐水性－層間付着性	A	A	A	A	A	C	C	C	C
耐食性	A	A	A	A	A	B	A	C	A
耐候性－光沢保持率	98	98	98	98	98	98	98	98	98
耐候性－目視評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐候性－層間付着性	A	A	A	A	A	C	C	C	C

### 発明の効果

本発明の塗膜形成方法によれば、以下の如き顕著な効果が得られる。

25 (1)アルミニウム基材表面に、層間付着性、耐食性、耐候性等に優れた光輝性を有する複層塗膜を、簡便な工程で形成できる。

(2)粉体塗料特有の肉持ち感のある仕上がり外観が得られるので、溶剤型塗料とは異なった斬新な外観が得られる。

14

(3) 複層塗膜形成工程であるにも拘わらず、有機溶剤を全く排出することがないでの、無公害の塗膜形成方法である。

5

10

15

20

25

## 請求の範囲

1. (1) アルミニウム基材の表面に、光輝材を含有する熱硬化性ポリエスチル樹脂粉体光輝性ベース塗料 (a) を塗装し、焼付ける工程、次いで  
5 (2) 熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料 (b) を塗装し、焼付けて、光輝性を有する複層塗膜を形成する工程を含むアルミニウム基材の塗膜形成方法。
2. 上記粉体光輝性ベース塗料 (a) が含有する光輝材が、樹脂コーティングしたアルミニウムフレーク、着色アルミニウムフレーク、マイカ、金属チタンフレーク、アルミナフレーク、シリカフレーク、グラファイト、ステンレス鋼フレーク、板状酸化鉄及び雲母状酸化鉄からなる群より選ばれる少なくとも一種の光輝材である請求項 1 に記載の塗膜形成方法。
3. 上記粉体光輝性ベース塗料 (a) が、基体樹脂としてカルボキシル基含有  
15 ポリエステル樹脂を、且つ架橋剤として  $\beta$ -ヒドロキシアルキルアミドを、含有する塗料である請求項 1 に記載の塗膜形成方法。
4. 上記ポリエステル樹脂が、酸価 10 ~ 100 KOHmg / 樹脂 1 g 程度の  
ポリエステルポリカルボン酸樹脂である請求項 3 に記載の塗膜形成方法。
- 20 5. 上記ポリエステル樹脂が、重量平均分子量 500 ~ 50,000 程度のポリエステルポリカルボン酸樹脂である請求項 3 に記載の塗膜形成方法。
6. 上記ポリエステル樹脂が、軟化温度 50 ~ 140 °C 程度のポリエステルポ  
25 リカルボン酸樹脂である請求項 3 に記載の塗膜形成方法。
7. カルボキシル基含有ポリエステル樹脂及び  $\beta$ -ヒドロキシアルキルアミドの含有割合が、該ポリエステル樹脂が有するカルボキシル基 1 個当たり、該  $\beta$ -ヒドロキシアルキルアミドが有する水酸基が 1.2 ~ 1.6 個程度の範囲となる

割合である請求項 3 に記載の塗膜形成方法。

8. 上記粉体クリヤー塗料 (b) が、基体樹脂としてエポキシ基含有アクリル樹脂を、且つ架橋剤としてポリカルボン酸及び／又はその無水物を、含有する塗料である請求項 1 に記載の塗膜形成方法。

9. 上記エポキシ基含有アクリル樹脂のエポキシ当量が、200～800程度である請求項 8 に記載の塗膜形成方法。

10 10. 上記エポキシ基含有アクリル樹脂の重量平均分子量が、1,000～10,000程度である請求項 8 に記載の塗膜形成方法。

11. 上記エポキシ基含有アクリル樹脂の軟化温度が、50～140℃程度である請求項 8 に記載の塗膜形成方法。

15 12. エポキシ基含有アクリル樹脂及びポリカルボン酸及び／又はその無水物の含有割合が、該アクリル樹脂が有するエポキシ基 1 個当たり、該ポリカルボン酸及び／又はその無水物が有するカルボキシル基又はその無水基が 0.6～0.9 個程度の範囲となる割合である請求項 8 に記載の塗膜形成方法。

20

25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/16302

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> B05D7/14, B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B05D1/00-7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPIL B05D7/14, B05D7/24

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-10686 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 16 January, 1996 (16.01.96), (Family: none)	1-12
A	JP 51-22734 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 23 February, 1976 (23.02.76), (Family: none)	1-12
A	JP 6-346007 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 20 December, 1994 (20.12.94), (Family: none)	1-12
A	JP 63-137773 A (Dainichiseika Color & Chemical Mfg. Co., Ltd., Kabushiki Kaisha Sunlight), 09 June, 1988 (09.06.88), (Family: none)	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:			
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 23 February, 2004 (23.02.04)	Date of mailing of the international search report 09 March, 2004 (09.03.04)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/16302

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-118267 A (NOF Corp.), 25 June, 1985 (25.06.85), (Family: none)	1-12
A	JP 62-97675 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 07 May, 1987 (07.05.87), (Family: none)	1-12
A	JP 2-152578 A (Yodogawa Steel Works, Ltd., NOF Corp.), 12 June, 1990 (12.06.90), (Family: none)	1-12
A	JP 2002-80791 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), (Family: none)	1-12
P,A	JP 2003-154310 A (Toyota Motor Corp., Kansai Paint Co., Ltd.), 27 May, 2003 (27.05.03), (Family: none)	1-12

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.C1' B05D7/14, B05D7/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.C1' B05D1/00-7/26

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL B05D7/14 B05D7/24

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-10686 A(関西ペイント株式会社)1996.01.16(ファミリーなし)	1-12
A	JP 51-22734 A(関西ペイント株式会社)1976.02.23 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 6-346007 A(日本ペイント株式会社)1994.12.20 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 63-137773 A(大日精化工業株式会社、株式会社サンライト) 1988.06.09(ファミリーなし)	1-12

[X] C欄の続きにも文献が列挙されている。

 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

23.02.3004

## 国際調査報告の発送日

09.3.2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

山崎 利直

4S 2932

電話番号 03-3581-1101 内線 3472

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 60-118267 A(日本油脂株式会社)1985.06.25(ファミリーなし)	1-12
A	JP 62-97675 A(日新製鋼株式会社)1987.05.07(ファミリーなし)	1-12
A	JP 2-152578 A(株式会社淀川製鋼所、日本油脂株式会社) 1990.06.12(ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-80791 A(日本ペイント株式会社)2002.03.19 (ファミリーなし)	1-12
PA	JP 2003-154310 A(トヨタ自動車株式会社、関西ペイント株式会社) 2003.05.27(ファミリーなし)	1-12